

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03465461 **Image available**

TETRAHYDROPYRIMIDINE COMPOUND, ITS PRODUCTION AND PREPARATION
THEREOF

PUB. NO.: 03-128361 [JP 3128361 A]

PUBLISHED: May 31, 1991 (19910531)

INVENTOR(s): UNEME HIDEKI

 MINAMIDA ISAO

 HIGUCHI NORIKO

 OKAUCHI TETSUO

APPLICANT(s): TAKEDA CHEM IND LTD [000293] (A Japanese Company or
 Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 01-273035 [JP 89273035]

FILED: October 19, 1989 (19891019)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a safe insecticide containing a tetrahydropyrimidine compound and salt thereof, having low toxicity to human and domestic animals, fishes and natural enemies, having excellent control effect on vermins and useful for agriculture.

CONSTITUTION: The objective compound containing a compound expressed by

formula I ($R^{(1)}$ to $R^{(4)}$ are H, hydrocarbon or heterocycle; X is electron attracting group) and salt thereof. A compound expressed by formula II($R^{(1a)}$ and $R^{(3a)}$ are H, hydrocarbon or heterocycle and at least one is the formula $(CH_2)_n-R^{(5)}$ ($R^{(5)}$ is heterocycle, etc.; (n) is 0 or 1) contained in the compound expressed by formula I is new compound and is obtained by reacting, e.g. a compound expressed by formula III and salt thereof with an amine expressed by the formula $R^{(4)}-NH_2$ and salt thereof and formaldehyde. The compound expressed by formula I is preferably applied normally at an amount 0.3-3000g, preferably 50g-1000g per ha.

⑫ 公開特許公報(A)

平3-128361

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)5月31日

C 07 D 239/06
A 01 N 43/54
C 07 D 401/12
417/12

E

6529-4C
8930-4H
7451-4C
9051-4C

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全21頁)

⑤ 発明の名称 テトラヒドロピリミジン化合物、その製造法及び製剤

② 特 願 平1-273035

② 出 願 平1(1989)10月19日

優先権主張 ③ 昭63(1988)10月26日 ③ 日本(JP) ③ 特願 昭63-270064

③ 平1(1989)7月17日 ③ 日本(JP) ③ 特願 平1-184312

⑦ 発 明 者 采 女 英 樹 大阪府大阪市東淀川区瑞光1丁目6番31号 武田薬品瑞光
荘内

⑦ 発 明 者 南 田 勲 兵庫県川辺郡猪名川町伏見台2丁目5番地91

⑦ 発 明 者 樋 口 典 子 大阪府松原市松ヶ丘2丁目3番9号

⑦ 発 明 者 岡 内 哲 夫 大阪府枚方市堤町10番11号

⑦ 出 願 人 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町2丁目3番6号

⑦ 代 理 人 弁理士 岩 田 弘 外4名

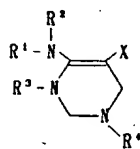
明 細 書

1. 発明の名称

テトラヒドロピリミジン化合物、その製造法及
び製剤

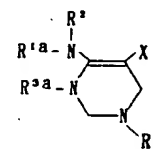
2. 特許請求の範囲

(1) 式



[式中、R¹、R²、R³及びR⁴は同一または相異なり水素、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、Xは電子吸引基を示す。]で表わされるテトラヒドロピリミジン化合物またはその塩を含有することを特徴とする殺虫剤。

(2) 式



[式中、R¹ᵃ、R¹、R³ᵃ及びR⁴は同一または相異なり水素、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基であって、

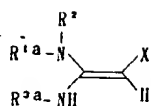
R¹ᵃ及びR³ᵃの少なくとも1つは式-(CH₂)ₙ-R⁴(式中R⁴は置換されていてもよい複素環基

または置換された炭化水素基を、nは0または1を示す)で表わされる基を、Xは電子吸引基を示す。]で表わされるテトラヒドロピリミジン化合物またはその塩。

(3) R⁴がハロゲンピリジルまたはハロゲンチアゾリルである請求項(2)記載のテトラヒドロピリミジン化合物またはその塩。

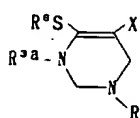
(4) テトラヒドロピリミジン化合物またはその塩が請求項(2)または(3)記載の化合物である請求項(1)記載の殺虫剤。

(5)(i)式

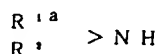


[式中、 R^{1a} 、 R^2 、 R^{2a} 及びXは請求項(2)記載と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式 R^2-NH_2

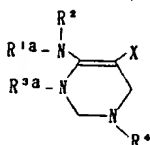
[式中、 R^2 は請求項(2)記載と同意義を示す。]で表わされるアミン類またはその塩とホルムアルデヒドとを反応させるか、(ii)式



[式中、 R^{2a} 、 R^4 及びXは請求項(2)記載と同意義を、 R^2 は低級アルキル基を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式



式



[式中、 R^{1a} 、 R^2 、 R^{2a} 、 R^4 及びXは請求項(2)記載と同意義を示す。]で表わされるテトラヒドロピリミジン化合物またはその塩の製造法。

3. 発明の詳細な説明

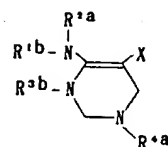
産業上の利用分野

本発明は、殺虫剤として有用なテトラヒドロピリミジン化合物またはその塩、その製造法及びそれを含有する殺虫剤に関する。

従来の技術

従来から多種の有害生物防除効果を有する合成化合物が殺虫剤として使用されているが、その大部分のものは有機リン酸エステル、カルバミン酸エステル、有機含塩素化合物あるいはピレスロイド類の化合物が、多用されることによって、例えば、

[式中、 R^{1a} 及び R^2 は請求項(2)記載と同意義を示す。]で表わされるアミン類またはその塩とを反応させるか、または(iii)式



[式中、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 及び R^{4a} は少なくとも1つが水素を他は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、Xは請求項(2)記載と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式



[式中、 R^2 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、Yはハロゲン、またはハロゲンで置換されていてもよいアルキルスルホニルオキシ基、アールスルホニルオキシ基またはアシルオキシ基を示す。]で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、

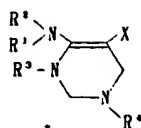
害虫の殺虫剤抵抗性の増大のような弊害が起こり、現に各地で問題となっていることは周知のとおりである。また上記殺虫剤のうち、いくつかのものは殺虫力が大きくても、人畜毒性や魚毒性が高く、時には害虫の天敵に対しても毒性を表わしたり、また土壌等への残留性が強すぎるなど、実用上は必ずしも満足できる効果が得られていないのが現状である。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような現状において、人畜毒性、魚毒性及び天敵に対する毒性が低く、安全でかつ害虫に対して優れた防除効果を有する、新規な殺虫剤を提供する。

課題を解決するための手段

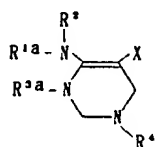
本発明者らは、上記諸問題を解決すべく、従来使用されてきた殺虫剤とは全く構造の異なった新規殺虫剤を見いだすため、長年鋭意研究を続けてきた。その結果



[I]

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一または相異なり水素、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、 X は電子吸引基を示す。]で表わされるテトラヒドロピリミジン化合物及びその塩が、意外にも非常に強い殺虫作用を有することを知見し、さらに毒性の低いことも知見し、さらに検討を重ねて、本発明を完成するにいたった。すなわち本発明は

- (1) テトラヒドロピリミジン化合物[I]又はその塩を含有することを特徴とする殺虫剤、
(2) 化合物[I]に含まれる式



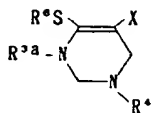
[Ia]

[式中、 R^{1a} 、 R^2 、 R^{3a} 及び R^4 は同一または相

またはその塩と式



[式中の記号は前記と同意義]で表わされるアミン類またはその塩とホルムアルデヒドとを反応させるか、(ii)式

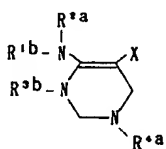


[IV]

[式中、 R^{3a} 、 R^4 及び X は前記と同意義を、 R^2 は低級アルキル基を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式



[式中の記号は前記と同意義]で表わされるアミン類またはその塩とを反応させるか、または(iii)式



[VI]

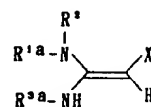
異なり水素、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基であって、

R^{1a} 及び R^{3a} の少なくとも1つは式 $-(CH_2)_n-R^5$ (式中 R^5 は置換されていてもよい複素環基または置換された炭化水素基を、 n は0または1を示す)で表わされる基を、 X は前記と同意義を示す。]で表わされる新規なテトラヒドロピリミジン化合物またはその塩、

(3) R^5 がハロゲノピリジル基またはハロゲノチアゾリル基である第(2)項記載のテトラヒドロピリミジン化合物またはその塩、

(4) テトラヒドロピリミジン化合物またはその塩が第(2)または(3)項記載の化合物である第(1)項記載の殺虫剤、

(5)(i)式



[II]

[式中の記号は前記と同意義]で表わされる化合物

[式中、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{3b} 及び R^{4a} は少なくとも1つが水素を他は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、 X は前記と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式



[式中、 R^7 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、 Y はハロゲン、またはハロゲンで置換されていてもよいアルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基またはアシルオキシ基を示す。]で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、テトラヒドロピリミジン化合物[I^a]またはその塩の製造法に関する。

上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{1a} 、 R^{3a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 及び R^7 で示される「置換されていてもよい炭化水素基」の炭化水素基、及び R^5 で示される「置換された炭化水素基」の炭化水素基としては、たとえばメチル、エチル、ブ

ロビル、イソプロビル、ブチル、イソブチル、s
ーブチル、ーブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘ
ブチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、
ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタ
デシル等の炭素数1~15のアルキル基、たとえ
ばシクロプロビル、シクロブチル、シクロペンチ
ル、シクロヘキシル等の炭素数3~10のシクロ
アルキル基、たとえばビニル、アリル、2-メチ
ルアリル、2-ブテニル、3-ブテニル、3-オ
クテニル等の炭素数2~10のアルケニル基、た
とえばエチニル、2-プロビニル、3-ヘキシニ
ル等の炭素数2~10のアルキニル基、たとえば
シクロプロベニル、シクロペンテニル、シクロヘ
キセニル等の炭素数3~10のシクロアルケニル
基、たとえばフェニル、ナフチル等の炭素数6~
10のアリール基、たとえばベンジル、フェニル
エチル等の炭素数7~10のアラルキル基が用い
られる。また、「置換されていてよい炭化水素
基」の置換基及び「置換された炭化水素基」の置換
基としては、たとえばニトロ、水酸基、オキソ、

アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、シク
 ロヘキシルアミノ、アニリノ等の置換アミノ、た
 とえばアセチルなどのC₂-, アシル、ベンゾイル、
 たとえば2-または3-チエニル、2-または3-
 フリル、3-, 4-または5-ピラゾリル、2-
 -, 4-または5-チアゾリル、3-, 4-また
 は5-イソチアゾリル、2-, 4-または5-オ
 キサゾリル、3-, 4-または5-イソオキサゾ
 リル、2-, 4-または5-イミダゾリル、1,
 2, 3-または1, 2, 4-トリアゾリル、1 H ま
 たは2 H-テトラゾリル、2-, 3-または4-
 ビリジル、2-, 4-または5-ビリミジル、3-
 -または4-ビリダニジル、キノリル、イソキノ
 リル、インドリル等の酸素、硫黄、窒素から選ば
 れたヘテロ原子を1~4個含む5~6員複素環基
 (これらの複素環基はたとえばBr, Cl, F等の
 ハロゲン、メチル、エチル、プロピル、イソプロ
 ピル等のC₁-, アルキル、o-, m-またはp-クロ
 ロフェノキシ、o-, m-またはp-プロモフェノ
 キシ等のハロゲンフェノキシ等で1~4個置換さ

チオキソ、シアノ、カルバモイル、カルボキシル、
たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニ
ル等の C_{1-} 。アルコキシカルボニル、スルホ、
たとえばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲ
ン、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、
イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、 s -
ブトキシ、 t -ブトキシ等の炭素数 1~4 の低級
アルコキシ、フェノキシ、たとえば o -、 m -又は
 p -クロロフェノキシ、 o -、 m -又は p -ブromoフェ
ノキシ等のハロゲンフェノキシ、たとえばメチル
チオ、エチルチオ、 n -プロピルチオ、イソプロ
ピルチオ、 n -ブチルチオ、 t -ブチルチオ等の炭
素数 1~4 の低級アルキルチオ、フェニルチオ、
たとえばメチルスルフィニル、エチルスルフィニ
ル等の C_{1-} 。アルキルスルフィニル、たとえばメ
チルスルホニル、エチルスルホニル等の C_{1-} 。ア
ルキルスルホニル、アミノ、たとえばアセチルア
ミノ、プロピオニルアミノ等の C_{2-} 。アシルアミ
ノ、たとえばメチルアミノ、エチルアミノ、 n -
プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、 n -ブチル

れていてもよい)、たとえばジフルオロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、トリクロロエチル等の炭素数1~10のハロアルキル基等から選ばれる1~5個が用いられるほか、炭化水素基がアリール、アラルキル、シクロアルキル、シクロアルケニルである場合には上記のようなアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール等が1~5個置換していてもよい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{1b} 、
 R^{2a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 、 R^5 及び R^7 で示される「置
 換されていてよい複素環基」の複素環基として
 は、たとえば酸素原子、硫黄原子、窒素原子などの
 ヘテロ原子を1～5個含む5～8員環またはその
 縮合環などが用いられ、その具体例としては、た
 とえば2-または3-チエニル、2-または3-
 フリル、2-または3-ピロリル、2-、3-また
 は4-ピリジル、2-、4-または5-オキサゾリ
 ル、2-、4-または5-チアゾリル、3-、4-ま
 とは5-イミダゾリル、2-、4-または5-イミダ

ゾリル, 3-, 4-または5-イソオキサゾリル, 3-, 4-または5-イソチアゾリル, 3-または5-(1, 2, 4-オキサジアゾリル), 1, 3, 4-オキサジアゾリル, 3-または5-(1, 2, 4-チアジアゾリル), 1, 3, 4-チアジアゾリル, 4-または5-(1, 2, 3-チアジアゾリル), 1, 2, 5-チアジアゾリル, 1, 2, 3-トリアゾリル, 1, 2, 4-トリアゾリル, 1H-または2H-テトラゾリル, N-オキシド-2-, 3-または4-ピリジル, 2-, 4-または5-ピリミジニル, N-オキシド-2-, 4-または5-ピリミジニル, 3-または4-ピリダジニル, ピラジニル, N-オキシド-3-または4-ピリダジニル, ベンゾフリル, ベンゾチアゾリル, ベンゾオキサゾリル, トリアジニル, オキソトリアジニル, テトラゾロ[1, 5-b]ピリダジニル, トリアゾロ[4, 5-b]ピリダジニル, オキソイミダジニル, ジオキソトリアジニル, ピロリジニル, ビペリジニル, ピラニル, チオピラニル, 1, 4-オキサジニル, モルホリニル, 1, 4-チアジニル, 1, 3-チアジニル, ビペラジニル,

例えばピリジル、チアゾリル等が、 C_{6-10} アリール基としては、たとえばフェニル等が繁用され、これらの基はたとえば塩素、臭素等のハロゲンで1~3個置換されていてもよい。 R^* 及び R^{*a} の好ましい例は、たとえば水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の C_{1-4} アルキル基、ホルミル等の C_{1-2} アシル基等であり、特に好ましいのは水素である。 R^* 、 R^{*a} 及び R^{*b} の好ましい例は、たとえば上記 R^* 、 R^{*a} 及び R^{*b} の好ましい例で述べたもの等であって、 R^* 、 R^{*a} 及び R^{*b} で示される基と相異なる場合が特に好ましい。 R^* 及び R^{*a} は、目的物[1]の殺虫効果にそれほど影響を与えないので種々の基を示すことができるが、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 n -ブチル等の C_{1-4} アルキル基、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシ- C_{1-4} アルキル基、プロモメチル、クロロエチル、トリフルオロエチル等のハロゲノ

ベンゾイミダゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、フトラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、インドリジニル、キノリジニル、1, 8-ナフチリジニル、プリニル、プテリジニル、ジベンゾフラニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェナントリジニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニルなどが用いられる。また、「置換されていてもよい複素環基」の置換基としては、たとえば上記「置換されていてもよい炭化水素基」の置換基で述べたもの等から選ばれた1~5個が用いられる。

R^* 、 R^{*a} 及び R^{*b} の好ましい例は、たとえば水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の C_{1-4} アルキル基、式-(CH_2) $_n$ - R^{*a} (式中 R^{*a} はハロゲンで置換されていてもよい5または6員含窒素複素環基または C_{6-10} アリール基を、 n は前記と同意義を示す)で表わされる基等である。ここにおいて、 R^{*a} で示される5または6員含窒素複素環基としては、たと

- C_{1-4} アルキル基、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の C_{3-6} シクロアルキル基、式-(CH_2) $_n$ - R^{*a} (式中の記号は前記と同意義)で表わされる基等が繁用され得る。

R^* としては、たとえばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 i -ブチル等の炭素数1~4の低級アルキル基が用いられる。 n は0または1を示す。

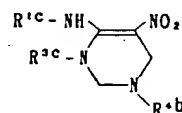
Xで示される電子吸引基としては、たとえばシアノ、ニトロ、アルコキシカルボニル(たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等の C_{1-4} アルコキシカルボニル等)、ヒドロキシカルボニル、 C_{6-10} アリール-オキシカルボニル(たとえばフェノキシカルボニル等)、複素環オキシカルボニル(複素環基としては上記のもの等が用いられ、たとえばピリジルオキシカルボニル、チエニルオキシカルボニル等)、たとえばハロゲン(Cl、Br等)等で置換されていてもよい C_{1-4} アルキルスルホニル(たとえばメチルスルホニル、トリフルオロメチルスルホニル、エチルスルホニ

ル等)、アミノスルホニル、ジ-C₁₋₄-アルコキシホスホリル(たとえばジエトキシホスホリル等)、たとえばハロゲン(Cl、Br等)等で置換されていてもよいC₁₋₄-アシル(たとえばアセチル、トリクロロアセチル、トリフルオロアセチル等)、カルバモイル、C₁₋₄-アルキルスルホニルチオカルバモイル(たとえばメチルスルホニルチオカルバモイル等)等が用いられる。好ましい電子吸引基はたとえばニトロ等である。

Yで示されるハロゲンとしては、たとえば塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等が用いられ、ハロゲン(Cl、Br、F等)で置換されていてもよいアルキルスルホニルオキシ基としては、たとえばメタンスルホニルオキシ、エタンスルホニルオキシ、ブタンスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシ等のハロゲンで1~3個置換されていてもよい炭素数1~4のアルキルスルホニルオキシ等が用いられ、ハロゲンで置換されていてもよいアリールスルホニルオキシ基としては、たとえばベンゼンスルホニルオキシ、p-トルエンス

ルオキシ、p-プロモベンゼンスルホニルオキシ、メシチレンスルホニルオキシ等のハロゲン(Cl、Br、F等)で1~4個置換されていてもよい炭素数6~10のアリールスルホニルオキシ基等が用いられ、ハロゲンで置換されていてもよいアシルオキシ基としては、たとえばアセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ベンゾイルオキシ等が用いられる。

テトラヒドロピリミジン化合物[1]またはその塩の好ましい例としては、たとえば

[1^b]

[式中、R^{1c} 及び R^{2c} の1つは式-CH₂-R^{2b}

(式中R^{2b} はハロゲノビリジル基またはハロゲノチアゾリル基を示す)で表わされる基を、他は

C₁₋₄-アルキル基を示し、R^{1b} はC₁₋₄-アルキル基またはハロゲンあるいはC₁₋₄-アルキル基で置

換されていてもよいC₇₋₁₀-アラルキル基を示す。]で表わされる化合物等がある。ここにおいて

R^{1c}、R^{2c} 及び R^{2b} で示されるC₁₋₄-アルキル基あるいはR^{1b} で示されるC₁₋₄-アルキル基で置換されていてもよいC₇₋₁₀-アラルキル基のC₁₋₄-アルキル基としては、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、1-ブチル等が用いられる。R^{2b} で示されるハロゲンで置換されていてもよいC₇₋₁₀-アラルキル基のハロゲンとしては、塩素、臭素等が用いられる。

R^{1b} で示されるハロゲンまたはC₁₋₄-アルキル基で置換されていてもよいC₇₋₁₀-アラルキル基の具体例としては例えばベンジル、p-クロロベンジル、p-メチルベンジル、フェニルエチル等が用いられる。R^{2b} は、たとえば6-クロロ-3-ビリジル、6-プロモ-3-ビリジル、6-クロロ-2-ビリジル、5-プロモ-3-ビリジル等のハロゲノビリジル基を、または2-クロロ-5-チアゾリル、2-プロモ-5-チアゾリル、2

クロロ-4-チアゾリル等のハロゲノチアゾリル基を示す。

また、テトラヒドロピリミジン化合物[1]、[1^a]、[1^b]の塩としては、例えば塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸、硫酸、過塩素酸などの無機酸、例えば酢酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、シュウ酸、コハク酸、安息香酸、ピクリン酸、p-トルエンスホン酸などの有機酸との塩が用いられてもよい。

テトラヒドロピリミジン化合物[1]またはその塩を殺虫剤として使用するにあたっては、一般の農薬のとり得る形態、即ち、化合物[1]またはその塩の1種又は2種以上を使用目的によって適当な液体の担体に溶解するか分散させ、または適当な固体担体と混合するか吸着させ、乳剤、油剤、水和剤、粉剤、粒剤、錠剤、噴霧剤、軟膏などの剤型として使用する。これらの製剤は必要ならばたとえば乳化剤、懸濁剤、展着剤、浸透剤、湿润剤、粘着剤、安定剤などを添加してもよく、自公知の方法で調製することができる。

殺虫剤中の有効成分の含有割合は使用目的によって異なるが、乳剤、水和剤などは10～90重量%程度が適当であり、油剤、粉剤などとしては0.1～10重量%程度が適当であり、粒剤としては1～20重量%程度が適当であるが、使用目的によっては、これらの濃度を適宜変更してもよい。乳剤、水和剤などは使用に際して、水などで適宜希釈増量(たとえば100～100000倍)して散布する。

使用する液体担体(溶剤)としては、例えば水、アルコール類(たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど)、ケトン類(たとえば、アセトン、メチルエチルケトンなど)、エーテル類(たとえば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど)、脂肪族炭化水素類(たとえば、ケロシン、灯油、燃料油、機械油など)、芳香族炭化水

ソングリコール、ベクテン、たとえばモノステアリン酸グリセリンエステル等の高級脂肪酸の多価アルコールエステル、たとえばメチルセルローズ等のセルローズ誘導体、アルギン酸ナトリウム、ベントナイト、高級アルコール、たとえばグリセリン等の多価アルコール、ワセリン、白色ワセリン、流動パラフィン、豚脂、各種植物油、ラノリン、脱水ラノリン、硬化油、樹脂類等の1種または2種以上、あるいはこれらに下記に示す各種界面活性剤を添加したもの等が適宜使用される。

乳化剤、展着剤、浸透剤、分散剤などとして使用される界面活性剤としては、必要に応じて石けん類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類[例、ノイゲン[®]、イー・エー・142(E・A142)[®];第^⑤工業製薬(株)製、ノナール[®];東邦化学(株)製]、アルキル硫酸塩類[例、エマール10[®]、エマール40[®];花王(株)製]、アルキルスルホン酸塩類[例、ネオゲン[®]、

ネオゲン[®]、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、メチルナフタレンなど)、ハロゲン化炭化水素類(たとえば、メチレンクロリド、クロロホルム、四塩化炭素など)、酸アミド類(たとえば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)、エステル類(たとえば、酢酸エチル、酢酸ブチル、脂肪酸グリセリンエステルなど)、ニトリル類(たとえば、アセトニトリル、プロピオニトリルなど)などの溶媒が適当であり、これらは1種または2種以上を適当な割合で混合して適宜使用することができる。

固体担体(希釈・増量剤)としては、植物性粉末(たとえば、大豆粉、タバコ粉、小麦粉、木粉など)、鉱物性粉末(たとえば、カオリン、ベントナイト、酸性白土などのクレイ類、滑石粉、ロウ石粉などのタルク類、珪藻土、雲母粉などのシリカ類など)、アルミナ、硫黄粉末、活性炭などが用いられ、これらは1種又は2種以上を適当な割合で混合して適宜使用することができる。

また、軟膏基剤としては、たとえばポリエチレ

ネオゲン[®];第一工業製薬(株)製、ネオベレックス[®];花王(株)製]、ポリエチレングリコールエーテル類[例、ノニポール85[®]、ノニポール100[®]、ノニポール160[®];三洋化成(株)製]、多価アルコールエステル類[例、トウイーン20[®]、トウイーン80[®];花王(株)製]などの非イオン系及びアニオン系界面活性剤が適宜用いられる。

又、テトラヒドロピリミジン化合物[1]またはその塩と例えば他種の殺虫剤(ピレスリン系殺虫剤、有機リン系殺虫剤、カルバメート系殺虫剤、天然殺虫剤など)、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物ホルモン剤、植物発育調節物質、殺菌剤(たとえば銅系殺菌剤、有機塩素系殺菌剤、有機硫黄系殺菌剤、フェノール系殺菌剤など)、共力剤、誘引剤、忌避剤、色素、肥料などを配合し、適宜混合使用することも可能である。

テトラヒドロピリミジン化合物[1]及びその塩は、衛生害虫、動植物寄生昆虫の防除に有効であっ

て、害虫の寄生する動植物に直接散布するなど、昆虫に直接接触させることによって強い殺虫作用を示すが、より特徴のある性質としては、薬剤を根、葉、茎等から植物に一旦吸収させた後、この植物を害虫が吸汁、咀嚼あるいはこれに接触することによっても強い殺虫作用を示す点にある。このような性質は吸汁性、咬食性の昆虫を駆除するために有利である。又、化合物[1]及びその塩は植物に対する薬害も少なく、かつ魚類に対する毒性も低いなど、農薬用害虫防除剤として安全かつ有利な性質を併せ持っている。

テトラヒドロピリミジン化合物[1]またはその塩を含有する製剤は、具体的には、たとえばナガメ(*Eurydema rugosum*)、イネクロカメムシ(*Scotinophara lurida*)、ホソヘリカメムシ(*Riptortus clavatus*)、ナシグンバイ(*Stephanitis nashi*)、ヒメトビウンカ(*Laodelphax striatellus*)、トビイロウンカ(*Nilaparvata lugens*)、ツマグロヨコバイ(*Nephotettix cincticeps*)、ヤノネカイガラム

イネゾウムシ(*Echinocnemus squameus*)等の甲虫目害虫、たとえばイエバエ(*Musca domestica*)、アカイエカ(*Culex pipiens pallens*)、ウシアブ(*Tabanus trigonus*)、タマネギバエ(*Delia antiqua*)、タネバエ(*Delia platura*)等の双翅目害虫、たとえばトノサマバク(*Locusta migratoria*)、ケラ(*Gryllotalpa africana*)等の直翅目害虫、たとえばチャバネゴキブリ(*Blattella germanica*)、クロゴキブリ(*Periplaneta fuliginosa*)等のゴキブリ科害虫、たとえばナミハダニ(*Tetranychus urticae*)、ミカンハダニ(*Panonychus citri*)、カンザワハダニ(*Tetranychus kanzawai*)、ニセナミハダニ(*Tetranychus cinnabarinus*)、リンゴハダニ(*Panonychus ulmi*)、ミカンサビダニ(*Aculops pelekassi*)等のダニ目害虫、たとえばイネシシガラセンチュウ(*Aphelenchoides besseyi*)等の線虫などの防除に特に有効である。

かくして得られる本発明の殺虫剤は、毒性が極めて少なく安全で、優れた農薬である。そして、

シ(*Unaspis yanonensis*)、ダイズアブラムシ(*Aphis glycines*)、ニセダイコンアブラムシ(*Lipaphis erysimi*)、ダイコンアブラムシ(*Brevicoryne brassicae*)、ワタアブラムシ(*Aphis gossypii*)等の半翅目害虫、たとえばハスモンヨトウ(*Spodoptera litura*)、コナガ(*Plutella xylostella*)、モンシロチョウ(*Pieris rapae crucivora*)、ニカメイガ(*Chilo suppressalis*)、タマナギンウワバ(*Autographa nigrisigna*)、タバコガ(*Helicoverpa assulta*)、アワヨトウ(*Pseudaletia separata*)、ヨトウガ(*Mamestra brassicae*)、リンゴコカクモンハマキ(*Adoxophyes orana fasciata*)、ワタノメイガ(*Notarcha derogata*)、コブノメイガ(*Cnaphalocrocis medinalis*)、ジャガイモガ(*Phthorimaea operculella*)等の鱗翅目害虫、たとえばニジュウヤホシテントウムシ(*Epilachna vigintioctopunctata*)、ウリハムシ(*Aulacophora femoralis*)、キスジノミハムシ(*Phyllotreta striolata*)、イネドロオイムシ(*Oulema oryzae*)、

本発明の殺虫剤は、従来の殺虫剤と同様の方法で用いることができ、その結果従来品に比べて優れた効果を発揮することができる。たとえば、本発明の殺虫剤は、対象の害虫に対してたとえば育苗箱処理、作物の茎葉散布、虫体散布、水田の水中施用あるいは土壌処理などにより使用することができる。そして、その施用量は、施用時期、施用場所、施用方法等々に応じて広範囲に変えることができるが、一般的にはヘクタール当り有効成分(テトラヒドロピリミジン化合物[1]またはその塩)が0.3g~3000g好ましくは50g~1000gとなるように施用することが望ましい。また、本発明の殺虫剤が水和剤である場合には、有効成分の最終濃度が0.1~1000ppm好ましくは10~500ppmの範囲となるように希釈して、使用すればよい。

テトラヒドロピリミジン化合物[1^a]またはその塩は次のような方法(A)~(F)等によって製造することができる。下記の製法によって、化合

物[Ⅰ^a]が遊離の化合物で得られる場合は、上記したような塩に、また塩の形で得られる場合は遊離の化合物に、それぞれ常法に従って変換することができる。また、化合物[Ⅰ^a]に含まれる化合物が他種の化合物[Ⅰ^a]を製造する原料に用いられる時は遊離のままあるいは塩として用いてもよい。而して、下記の製法の記載において、化合物[Ⅰ^a]、[Ⅱ]、[Ⅲ]、[Ⅳ]、[Ⅴ]、[Ⅵ]については、その塩(たとえば上記化合物[Ⅰ]で述べたとき酸との塩等)も含めて、単に化合物[Ⅰ^a]、[Ⅱ]、[Ⅲ]、[Ⅳ]、[Ⅴ]、[Ⅵ]と略称する。

(A) 化合物[Ⅱ]と化合物[Ⅲ]とホルムアルデヒドとを反応させることにより化合物[Ⅰ^a]が製造される。

化合物[Ⅱ]及び化合物[Ⅲ]は遊離のままで用いてもよいが、上記化合物[Ⅰ]で述べたような塩として適宜用いてもよい。化合物[Ⅱ]に対し、化合物[Ⅲ]は約1.0~1.5当量、ホルムアルデヒドは約2~4当量用いるのが好ましいが、反応に支障が

ージメチルホルムアミド(以下DMFと略称する。)等の酸アミド類、たとえば酢酸エチル等のエステル類、たとえば酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類などが用いられる。これらの溶媒は単独で用いることもできるし、また必要に応じて二種またはそれ以上の多種類を適當割合例えば1:1~1:10の割合で混合して用いてもよい。反応混合物が均一相でない場合には、例えばトリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリ*n*-オクチルメチルアンモニウムクロリド、トリメチルデシルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド等の四級アンモニウム塩やクラウンエーテル類などの相間移動触媒の存在下に反応を行なってもよい。

本反応は、酸性物質の存在下で有利に進行させてもよい。このような酸性物質としては、たとえば塩酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸等の低級カルボン酸などが、触媒量~大過剰量用いられる。

本反応は通常0~40℃で進行するが、適宜加

ない場合には、化合物[Ⅲ]を約1.5~10当量、ホルムアルデヒドを約4~20当量程度用いてもよい。本反応で用いられるホルムアルデヒドの形態は、通常水溶液(ホルマリン)であるが、パラホルムアルデヒドやガス状のホルムアルデヒドであってもよい。

反応は無溶媒で行なってもよいが、通常は適当な溶媒中で行なわれる。このような溶媒としては、例えば水、たとえばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、たとえばジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、たとえばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素類、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(以下THFと略称する。)、ジオキサン等のエーテル類、たとえばアセトン等のケトン類、たとえばアセトニトリル等のニトリル類、たとえばジメチルスルホキシド(以下DMSOと略称する。)等のスルホキシド類、たとえば*N,N*-

熱(40~100℃)して反応時間を短縮することもできる。反応時間は通常、加熱しない場合で2時間~20時間、加熱した場合は10分~5時間程度である。

(B) 化合物[Ⅳ]と化合物[Ⅴ]とを反応させることにより、化合物[Ⅰ^a]が製造される。

化合物[Ⅳ]及び化合物[Ⅴ]は遊離のまま用いてもよいが、上記化合物[Ⅰ]で述べたような塩として適宜用いてもよい。化合物[Ⅳ]に対し化合物[Ⅴ]は約0.8~1.5当量用いるのが好ましいが、反応に支障がない場合には約1.5~10当量程度用いてもよい。

本反応は無溶媒またはたとえば方法(A)で述べたような溶媒中に行なわれる。反応混合物が均一相でない場合は、方法(A)で述べたような相間移動触媒を用いてもよい。

本反応は、塩基や、金属塩により促進されてもよい。このような塩基として、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウ

ム、水酸化カルシウム、フェニルリチウム、ブチルリチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、金属ナトリウム、金属カリウム等の無機塩基、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、ピリジン、ルチジン、コリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU (1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7)等の有機塩基を用いることができる。上記有機塩基はそれ自体溶媒として用いることもできる。また金属塩として、たとえば塩化銅、臭化銅、酢酸銅、硫酸銅などの銅塩、塩化水銀、硝酸水銀、酢酸水銀などの水銀塩などを用いることができる。

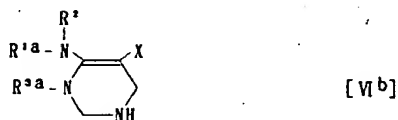
本反応の反応温度は -20°C ～ 150°C 、反応時間は10分～20時間であるが、好ましくはそれぞれ 0°C ～ 80°C 、1時間～10時間である。

また、化合物[VI]またはその塩と化合物[VII]とを反応させることにより、テトラヒドロピリミジン化合物[I^a]を製造することもできる。次の(C)～(F)で具体的に述べる。

ることもできる。

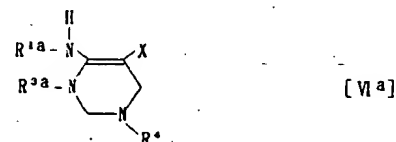
本反応は通常、方法(A)で述べたような溶媒中で行なうのが好ましく、反応系が均一相でない場合は、方法(A)で述べたような相間移動触媒を用いてもよい。反応温度は通常、 -20°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 80°C である。反応時間は通常10分～50時間、好ましくは2時間～20時間の範囲である。

(D) 原料として $\text{R}^{\text{a}} = \text{H}$ の化合物[VI]またはその塩を用いる場合、即ち、式



[式中の記号は前記と同意義]で表わされる化合物と化合物[VII]とを反応させることにより化合物[I^a]を製造することができる。本反応は方法(C)で述べたと同様の条件に従って行なうことができる。

(C) 原料として $\text{R}^{\text{a}} = \text{H}$ の化合物[VI]またはその塩を用いる場合、即ち、式

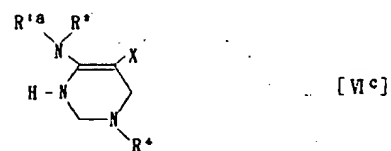


[式中、 R^{a} 、 R^{b} 、 R^{c} 及びXは前記と同意義を示す。]で表わされる化合物と化合物[VII]とを反応させることにより化合物[I^a]を製造することができる。

化合物[VI^a]に対して化合物[VII]は約0.8～1.5当量用いるのが好ましいが、反応に支障がない場合には大過剰量用いてもよい。

本反応は塩基の存在下に行なって反応を促進させてもよく、このような塩基としては方法(B)で述べたようなもの等を用いることができる。塩基は化合物[VI^a]に対して0.5当量～大過剰量、好ましくは約0.8～1.5当量用いることができる。また有機塩基を用いる場合は、それ自体を溶媒とす

(E) 原料として $\text{R}^{\text{a}} = \text{H}$ の化合物[VI]またはその塩を用いる場合、即ち、式



[式中の記号は前記と同意義]で表わされる化合物と化合物[VII]とを反応させることにより化合物[I^a]を製造することができる。本反応は方法(C)で述べたと同様の条件に従って行なうことができる。

(F) 原料として $\text{R}^{\text{a}} = \text{R}^{\text{b}} = \text{H}$ の化合物[VI]またはその塩を用いる場合、即ち、式



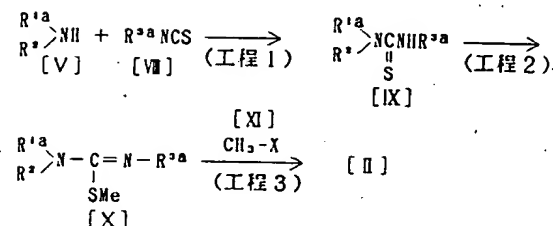
[式中の記号は前記に同意義]で表わされる化合物と化合物[VII]とを反応させることにより化合物

[I^a]を製造することができる。本反応は方法(C)で述べたと同様の条件に従って行なうことができるが、この場合化合物[VII]は、化合物[VI^d]に対して約1.5~2.5当量用いるのがよく、反応を促進させるために塩基を用いる場合は約1.5~3当量の塩基の存在下で反応させるのが好ましい。

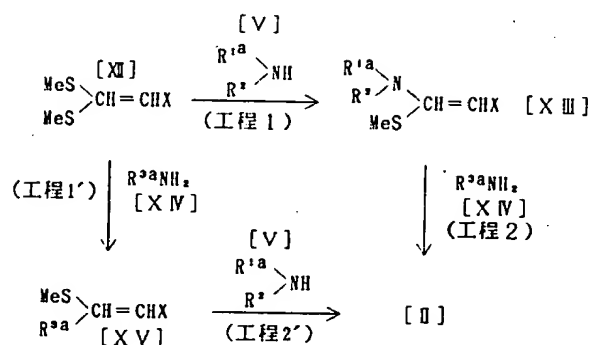
このようにして得られる化合物[I^a]またはその塩は公知の手段、例えば濃縮、減圧濃縮、蒸留、分留、溶媒抽出、液性変換、転溶、クロマトグラフィー、結晶化、再結晶等により、単離精製することができる。

上記本発明方法の原料物質として使用される化合物[II]は例えば[図-1]、[図-2]に従った方法等で製造することができる。

[図-1]



[図-2]



[式中の記号はいずれも前記と同意義を示す。]

[図-1]の方法:

(工程1) 化合物[V]と化合物[VII]を無溶媒もしくは、方法(A)で述べたような溶媒(たとえばエーテル、THF、ジクロロメタン、クロロホルム、アセトン、アセトニトリル、トルエン等の非プロトン性の溶媒が好ましい。)中で反応させ、化合物[IX]を得る。本反応は方法(B)で述べたような塩基を加え反応を促進させることもできる。反応温度、反応時間はR^{1a}、R²、R^{3a}によって大きく変化するが、それぞれ0℃~130℃、10分~10時間が好ましい。化合物[V]に対して化合物[VII]は通常0.8~1.5当量用いられる。

(工程2) 化合物[IX]に、ヨウ化メチル、臭化メチル、ジメチル硫酸等のメチル化剤を反応させて、化合物[X]を得る。本反応は方法(A)で述べたような溶媒中に行なうのが好ましく、また方法(B)で述べたような塩基を加え、反応を促進させることもできる。通常反応温度は0℃~100℃、反応時間は30分~10時間の範囲内である。化合物[IX]に対して、メチル化剤は通常1.0~2.0当量用いられる。

(工程3) 化合物[X]と化合物[XI]を反応させ、化合物[II]を得る。本反応は方法(B)で述べた条件下で行なうことができるが、反応温度は80℃~150℃、反応時間は5時間~100時間であればよく、化合物[XI]を溶媒量用いて行なってもよい。

[図-2]の方法:

(工程1) 化合物[XII]に対し、化合物[V]を0.8~1.5当量用いる。通常60℃~100℃で、1時間~10時間反応させるのがよい。他は方法(B)で述べた条件に従い、化合物[XIII]を得る。

(工程2) 化合物[XIII]に対し、化合物[XIV]を0.8~5当量反応させ、化合物[II]を得る。他の反応条件は(工程1)で述べたものに従ってよい。

(工程1')、(工程2') それぞれ(工程1)、(工程2)で述べた反応条件に従い、化合物[XV]、化合物[II]を得る。

[図-1]及び[図-2]の各工程で得られる化合物及び原料化合物[II]は、たとえば上記公知の手

段により単離した後に次の工程の原料として用いることもできるが、次の工程の反応に支障のない限り反応混合物のまま次の工程の原料として用いることもできる。

上記〔図-1〕及び〔図-2〕の方法で用いられる原料物質中、化合物〔V〕はたとえば「新実験化学講座」(丸善)、14-Ⅲ巻、1332~1399ページ等に記載の方法あるいはそれに準じた方法等により合成することができ、化合物〔VI〕はたとえば「新実験化学講座」(丸善)、14-Ⅲ巻、1503~1509ページ等に記載の方法あるいはそれに準じた方法等により合成することができる。また、化合物〔XII〕はたとえばヘミヘーベリヒテ(Chem. Ber.), 100, 591頁(1967)等に記載の方法あるいはそれに準じた方法等により合成することができ、化合物〔XIV〕はたとえば化合物〔V〕と同様の方法等により合成することができる。

また、本発明方法の原料物質において、化合物〔III〕はたとえばすでに述べた化合物〔V〕と同様の方法等により合成することができ、化合物〔IV〕は

一部公知化合物であり、たとえば「薬学雑誌」、第97巻、第262ページ(1977年)に記載の方法又はそれに準じた方法等で製造することができ、化合物〔VI〕はたとえば「新実験化学講座」(丸善)、14-Ⅰ巻、307~450ページ、同14-Ⅱ巻、1120~1133ページ、同14-Ⅲ巻、1793~1798ページ等に記載の方法あるいはそれに準じた方法等により合成することができる。

なお、化合物〔VI〕及びその具体例の化合物〔VI^a〕、〔VI^b〕、〔VI^c〕、〔VI^d〕はいずれも化合物〔I^a〕に含まれる化合物であるので、既に述べた化合物〔I^a〕の製造法(A)または(B)に従って製造することができる。

作用

テトラヒドロピリミジン化合物〔I〕及びその塩は、優れた殺虫作用を有しており、このことは次の試験例からも明らかである。

試験例1 トビイロウンカ(*Nilaparvata lugens*)に対する効果

育苗箱で育てた2葉期イネ苗の茎葉に、供試化合物(下記実施例で得られる化合物のNo.で示す)5mgをトウイーン(tween)20[Ⓢ]を含む0.5mlのアセトンで溶解し、3000倍希釈のダイン(展着剤、武田薬品工業(株)製)水で所定濃度(500ppm)としてスプレーガンで薬液10ml/ペーパーポットを散布した。試験管の底に水を入れ、ここに処理イネ苗を入れた後、トビイロウンカ3令幼虫10頭を放ち、アルミ栓をした。この試験管を25℃の恒温室に収容し、放虫後7日後に死亡虫を数えた。死虫率は次式より計算し、結果を表-1に示した。

$$\text{死虫率(\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{放虫数}} \times 100$$

表-1

化合物No.	死虫率(%)
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	100
7	100
8	100
9	100
10	100
12	100
13	100
14	100
15	100
16	100
17	100
18	100
19	100
20	100
21	100
24	100
26	100
27	100
28	100
29	100
30	100
31	100

32	100
33	100
34	100
35	100
36	100
37	100
38	100
39	100
41	100
42	100
43	100
44	100
45	100
46	100
48	100
49	100
50	100
52	100
53	100
54	100
56	100
57	100
58	100
59	100

この表-1は、テトラヒドロピリミジン[1]またはその塩がトビロウカに対して優れた殺虫

作用を有していることを明らかにする。

試験例2 ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)

に対する効果

ダイズ幼植物(単葉展開期)に、供試化合物(下記実施例で得られる化合物のNo.で示す)1mgをトウィーン20[®]を含む0.5%のアセトンで溶解し、3000倍希釈のダイン水で所定濃度(500ppm)としてスプレーガンで葉液20%/ポットを散布した。葉液が乾いた後、ダイズの単葉2枚を切り取り、アイスクリームカップに収め、ハスモンヨトウの3令幼虫10頭を放ち、放虫後カップを室内(25℃)に置き、2日後の死亡虫を数えた。死虫率は試験例1に示した式より計算し、結果を表-2に示した。

表-2

化合物No.	死虫率(%)
7	100
8	100
9	100
10	100
13	100
14	100
15	100
17	100
24	100
28	100
31	100
33	100
34	100
35	100
36	100
37	100
42	100
43	100
44	100
45	100
53	100
56	100
57	100
58	100
59	100

この表-2は、テトラヒドロピリミジン[1]またはその塩がハスモンヨトウに対して、優れた殺虫作用を有していることを立証する。

実施例

次に、実施例及び参考例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるべきものではない。

実施例及び参考例のカラムクロマトグラフィーにおける溶出はTLC(Thin Layer Chromatography, 薄層クロマトグラフィー)による観察下に行なわれた。TLC観察においては、TLCプレートとしてメルク(Merck)社製のキーゼルゲル60F₂₅₄(70~230メッシュ)を、展開溶媒としてはカラムクロマトグラフィーで溶出溶媒として用いられた溶媒を、検出法としてUV検出器を採用した。カラム用シリカゲルは同じくメルク社製のキーゼルゲル60(70~230メッシュ)を用いた。NMRスペクトルはプロトンNMRを示し、内部基準としてテトラメチルシランを用いて、VARIAN EM390(90

MHz)型スペクトルメーターで測定し、全 δ 値をppmで示した。展開溶媒として混合溶媒を用いる場合に()内に示した数値は各溶媒の容量混合比である。

尚、下記実施例、参考例及び表-3で用いる略号は、次のような意義を有する。

Me: メチル基, Et: エチル基, n-Pr: n-プロピル基, i-Pr: イソプロピル基, t-Bu: t-ブチル基, Ph: フェニル基, s: シングレット, br: ブロード(幅広い), d: ダブルレット, t: トリプレット, q: クワルテット, m: マルチプレット, dd: ダブルレットダブルレット, J: カップリング定数, Hz: ヘルツ, CDCl_3 : 重クロロホルム, $\text{DMSO}-d_6$: 重DMSO, %: 重量%, Mp: 融点

また室温とあるのは約15~25℃を意味する。

参考例1

塩化チオニル87.4g, 1,2-ジクロロエタン10.0mlの混合物に5~20℃の水浴中で、2-クロロ-5-(ヒドロキシメチル)ビリジン70.3gと1,2-ジクロロエタン50mlの混合物を

ノール(4:1))で精製し、7.66gの5-(アミノメチル)-2-クロロビリジンを黄色固体として得た。

^1H NMR(CDCl_3): 1.60(2H, s), 3.90(2H, s), 7.28(1H, d, J=8.5Hz), 7.67(1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.33(1H, d, J=2.5Hz)

同様にして5-(アミノメチル)-2-ブロモビリジンを、5-(アミノメチル)-2-クロロチアゾール及び5-(アミノメチル)-2-(4-クロロフェノキシ)ビリジンを得た。

参考例3

40%メチルアミン水溶液36gとアセトニトリル200mlの混合溶液に、室温で2-クロロ-5-(クロロメチル)ビリジンを15.05gとアセトニトリル50mlの混合溶液を1時間で滴下し、さらに1時間30分かしくはんした。反応混合物を濃縮し、残留物に水100mlを加え、重曹で中和し、食塩で飽和後、ジクロロメタンで抽出した(200ml \times 2)、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィー

30分間で滴下し、その後室温で1時間30分、加熱還流下で4時間30分かしくはんした。濃縮後、残留物にクロロホルム200ml、水60mlを加え、かしくはんしながら炭酸水素ナトリウム20gを少しずつ加えた。有機層を分離し、活性炭処理後濃縮し、75.9gの2-クロロ-5-(クロロメチル)ビリジンを黄褐色固体として得た。

^1H NMR(CDCl_3): 4.57(2H, s), 7.34(1H, d, J=8.5Hz), 7.72(1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.40(1H, d, J=2.5Hz)

参考例2

2-クロロ-5-(クロロメチル)ビリジンを14.99g, 25%アンモニア水63.01g, アセトニトリル60mlの混合物をステンレス製耐圧反応容器に入れ、80℃の油浴中で2時間かしくはんした。反応混合物に30%水酸化ナトリウム水溶液12.3gを加え濃縮した。残留物にエタノール200mlを加え、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、不溶物を濾別した。濾液を濃縮後、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ジクロロメタン-メタ

ノール(4:1))により精製し、8.77gの2-クロロ-5-(メチルアミノメチル)ビリジンを黄褐色液体として得た。

^1H NMR(CDCl_3): 1.30(1H, br, s), 2.44(3H, s), 3.75(2H, s), 7.30(1H, d, J=8.4Hz), 7.68(1H, dd, J=8.4, 2.4Hz), 8.35(1H, d, J=2.4Hz)

同様にして、2-クロロ-5-(エチルアミノメチル)ビリジン、2-クロロ-5-(イソプロピルアミノメチル)ビリジン、2-(4-クロロフェノキシ)-5-(エチルアミノメチル)ビリジン及び3-(メチルアミノメチル)ビリジンを得た。

参考例4

2-クロロ-5-(メチルアミノメチル)ビリジンを2.81gとジクロロメタン10mlの混合溶液に、約20℃の水浴中でイソチオシアン酸メチル1.44gのジクロロメタン2ml溶液を10分間で滴下した。30分間攪はん後、反応混合物を濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ジクロロメタン-メタノール(20:1))で精製

し、3.33gの1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-1,3-ジメチルチオ尿素を得た。

上記チオ尿素2.56g、THF 20 ㇼの混合溶液に、氷冷下、水素化ナトリウム(油性, 60%) 0.294gを少しずつ加え、30分間攪はんした。氷冷下、ヨードメタン1.74gのTHF 2 ㇼ溶液を5分間で滴下し、室温で3時間攪はん後、濃縮し、ジクロロメタン50 ㇼを加え、水洗した。有機層を濃縮後、ニトロメタン200 ㇼを加え、

12時間加熱還流した。反応混合物を濃縮後、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ジクロロメタン-メタノール(9:1))により精製し、1.63gの1-[N-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-N-メチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレンを得た。Mp 103~104℃ 同様にして以下の化合物を得た。

1-[N-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-N-エチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン、

1-[N-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)

残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒, ジクロロメタン-メタノール(30:1))により精製し、さらに1.15gの上記化合物を得た。

同様にして以下の化合物を得た。

1-[N-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-N-メチルアミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン、

1-[N-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-N-エチルアミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン、

1-(N-メチル-N-ビリジルメチルアミノ)-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン、

1-(6-ブロモ-3-ビリジルメチルアミノ)-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン、

1-[6-(4-クロロフェノキシ)-3-ビリジルメチルアミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン、

1-(6-クロロ-3-ビリジルアミノ)-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン、

1-メチルチオ-1-(3-ビリジルメチルア

-N-イソプロピルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン、

1-[N-(6-クロロ-3-ビリジル)-N-メチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン、

1-[N-[6-(4-クロロフェノキシ)-3-ビリジルメチル]-N-エチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン。

参考例5

1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン6.61g, アセトニトリル100 ㇼの混合物に加熱還流下、5-アミノメチル-2-クロロピリジン4.28gのアセトニトリル10 ㇼ溶液を3時間30分で滴下し、さらに2時間加熱還流した。冷時、不溶物(副生物の1,1-ビス(6-クロロ-3-ビリジルメチルアミノ)-2-ニトロエチレン)をろ過して除き、ろ液を濃縮後、酢酸エチルで洗い、4.83gの1-(6-クロロ-3-ビリジルメチルアミノ)-1-メチルチオ-2-ニトロエチレンを得た。酢酸エチル洗浄液を濃縮し、

ミノ)-2-ニトロエチレン、

1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチルアミノ)-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン。

参考例6

1-(6-クロロ-3-ビリジルメチルアミノ)-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン2.0g, 40%メチルアミン水溶液1.8g, アセトニトリル20 ㇼの混合物を3時間加熱還流したのち、濃縮し、残留物をジクロロメタンで洗い、1.73gの1-(6-クロロ-3-ビリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレンを得た。Mp 181~183℃

同様にして以下の化合物を得た。

1-(6-クロロ-3-ビリジルメチルアミノ)-1-ジメチルアミノ-2-ニトロエチレン、

1-(6-クロロ-3-ビリジルメチルアミノ)-1-エチルアミノ-2-ニトロエチレン、

1,1-ビス(6-クロロ-3-ビリジルメチルアミノ)-2-ニトロエチレン、

1-アミノ-1-(6-クロロ-3-ビリジル

メチルアミノ)-2-ニトロエチレン,

1-(6-クロロ-3-ビリジルメチルアミノ)-
-1-イソプロピルアミノ-2-ニトロエチレン,

1-アミノ-1-[N-(6-クロロ-3-ビリ
ジルメチル)-N-メチルアミノ]-2-ニトロエ
チレン,

1-アミノ-1-[N-(6-クロロ-3-ビリ
ジルメチル)-N-エチルアミノ]-2-ニトロエ
チレン,

1-アミノ-1-(N-メチル-N-ビリジル
メチルアミノ)-2-ニトロエチレン,

1-(6-ブロモ-3-ビリジルメチルアミノ)-
-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン,

1-[6-(4-クロロフェノキシ)-3-ビリ
ジルメチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニ
トロエチレン,

1-(6-クロロ-3-ビリジルアミノ)-1-
メチルアミノ-2-ニトロエチレン,

1-アミノ-1-(3-ビリジルメチルアミノ)-
-2-ニトロエチレン,

3-メチル-4-メチルチオ-5-ニトロ-1-
-プロピル-1,2,3,6-テトラヒドロピリミ
ジン,

1-イソプロピル-3-メチル-4-メチルチ
オ-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピ
リミジン,

3-メチル-4-メチルチオ-5-ニトロ-1-
-フェニル-1,2,3,6-テトラヒドロピリミ
ジン,

3-エチル-1-メチル-4-メチルチオ-5-
-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミ
ジン,

3-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-1-
メチル-4-メチルチオ-5-ニトロ-1,2,3,
6-テトラヒドロピリミジン,

3-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-1-
エチル-4-メチルチオ-5-ニトロ-1,2,3,
6-テトラヒドロピリミジン,

4-メチルチオ-5-ニトロ-1,3-ビス(3-
-ビリジルメチル)-1,2,3,6-テトラヒド

1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチルアミ
ノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン。

参考例 7

1-メチルアミノ-1-メチルチオ-2-ニ
トロエチレン 5.93 g、37%ホルムアルデヒド水
溶液 7.15 g、アセトニトリル 100 ㎺の混合物
に、氷冷下 40%メチルアミン水溶液 3.42 g の
アセトニトリル 10 ㎺溶液を 1 時間 30 分間で滴
下、室温で 8 時間攪はんした。一夜放置後、濃縮
し、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ジク
ロロメタン-メタノール(20:1))で精製し、5.
82 g の 1,3-ジメチル-4-メチルチオ-5-
ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジン
を得た。シロップ状液体。

¹H NMR (CDCl₃): 2.43(3H, s), 2.50(3H, s),
3.29(3H, s), 3.77(2H, s), 3.86(2H, s)。

同様にして、以下の化合物を得た。

1-エチル-3-メチル-4-メチルチオ-5-
-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミ
ジン,

ピリミジン。

実施例 1

1-[N-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-
-N-メチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-
ニトロエチレン 0.898 g、40%メチルアミン
水溶液 0.31 g、エタノール 5 ㎺、THF 5 ㎺の
混合物に、氷冷下 37%ホルムアルデヒド水溶液
0.601 g を 20 分間で滴下し、室温で一夜攪はん
した。濃縮後、カラムクロマトグラフィー(展
開溶媒:ジクロロメタン-メタノール(10:1))
で精製し、1.00 g の 4-[N-(6-クロロ-3-
-ビリジルメチル)-N-メチルアミノ]-1,3-
ジメチル-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラ
ヒドロピリミジン(化合物 No. 1)を得た。シロッ
プ状液体。

元素分析(C₁₃H₁₆N₄O₂Cl₂)

計算値 C: 50.08, H: 5.82, N: 22.46

実測値 C: 49.94, H: 5.60, N: 22.62

¹H NMR (CDCl₃): 2.44(3H, s), 2.80(3H, s),
3.08(3H, s), 3.60(2H, s), 3.69(2H, s), 4.1~4.

6(2H, m), 7.36(1H, d, J=8.5Hz), 7.73(1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.34(1H, d, J=2.5Hz)。

実施例 2

1-(6-クロロ-3-ビリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン0.52g、1-ブチルアミン0.20g、アセトニトリル5mlの混合物に、氷冷下37%ホルマリン水溶液0.50gを10分間で滴下し、氷冷下で1時間、室温で2時間30分かしくはんした。反応混合物を濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒、酢酸エチル)で精製し、まず0.52gの1-1-ブチル-4-(6-クロロ-3-ビリジルメチルアミノ)-3-メチル-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロビリミジン(化合物No. 17)と1-1-ブチル-3-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-4-メチルアミノ-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロビリミジン(化合物No. 44)の混合物を得た。この混合物より、さらに精密なカラムクロマトグラフィーにより化合物No. 44と化合物No. 17(この順に留出する)を

で精製し、0.33gの1,3-ジメチル-4-(3-ビリジルメチルアミノ)-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロビリミジン(化合物No. 31)を得た。シロップ状液体。

元素分析値(C, H, N, O) :

計算値 C : 54.74, H : 6.51, N : 26.60

実測値 C : 54.62, H : 6.36, N : 26.41

¹H NMR (CDCl₃) : 2.39(3H, s), 3.12(3H, s), 3.67(2H, s), 3.78(2H, s), 4.59(2H, d, J=5.7Hz), 7.2~7.45(1H, m), 7.65~7.85(1H, m), 8.5~8.7(2H, m), 10.86(1H, br, t, J=5.7Hz)

実施例 4

4-(6-クロロ-3-ビリジルメチルアミノ)-1,3-ジメチル-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロビリミジン(化合物No. 13)0.27g、乾燥THF 5ml、乾燥アセトニトリル5mlの混合物に、氷冷下、水素化ナトリウム(60%, 油性)0.0239gを少しずつ、1分間で加えた。室温で30分間かしくはん後、氷冷下、ギ酸酢酸無水物0.24gのTHF 1ml溶液を4分間で滴下し、

分離した。

化合物No. 17 : Mp 169~170℃

¹H NMR (δ, CDCl₃) : 1.13(9H, s), 2.97(3H, s), 3.63(2H, s), 3.72(2H, s), 4.53(2H, d, J=6.0Hz), 7.35(1H, d, J=8.5Hz), 7.73(2H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.37(1H, d, J=8.5Hz), 10.43(1H, br, t, J=6Hz)

化合物No. 44 : Mp 160~161℃

¹H NMR (δ, CDCl₃) : 1.04(9H, s), 3.03(3H, d, J=6Hz), 3.55(2H, s), 3.72(2H, s), 4.36(2H, s), 7.40(1H, d, J=8.5Hz), 7.75(1H, dd, J=8.5Hz, 2.5Hz), 8.45(1H, d, J=2.5Hz), 10.42(1H, br, s)

実施例 3

1,3-ジメチル-4-メチルチオ-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロビリミジン0.61g、3-ビリジルメチルアミン0.357g、アセトニトリル6mlの混合物を室温で5時間攪はんした後、濃縮し、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒 : ジクロロメタン-メタノール(10:1))

室温で3時間かしくはんした。濃縮後、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒、ジクロロメタン-メタノール(20:1))で精製し、0.14gの4-[N-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-N-ホルミルアミノ]-1,3-ジメチル-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロビリミジン(化合物No. 30)をシロップ状液体として得た。

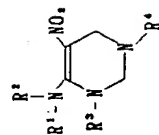
¹H NMR (δ, CDCl₃) : 2.41(3H, s), 2.93(3H, s), 3.6~4.0(4H, m), 4.63(1H, d, J=14.7Hz), 4.87(1H, d, J=14.7Hz), 7.33(1H, d, J=8.5Hz), 7.78(1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.21(1H, s), 8.32(1H, d, J=2.5Hz)

上記本発明の製造法あるいは実施例1~4に従って、下記表-3に示す化合物を製造した。表-3には、実施例1~4で得た化合物も含まれている。

表-3

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Mp(°C)	製造法 (適用し た実施 例No.)
10		Me	Me	CH ₂ CH ₂ OH	120	1
11		Et	Me	Me	(シロップ) ^{b)}	1
12	Me	Me		Me	(シロップ) ^{b)}	1
13		H	Me	Me	144-145	3
14		H	Me	Et	119-121	3
15		H	Me	n-Pr	103-108	3

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Mp(°C)	製造法 (適用し た実施 例No.)
1		Me	Me	Me	(シロップ) ^{a)}	1
2		Me	Me	t-Bu	147-150	1
3		Me	Me		131-133	1



化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Mp(°C)	製造法 (適用し た実施 例No.)
16		H	Me	i-Pr	(シロップ) ^{b)}	3
17		H	Me	t-Bu	169-170	2
18		H	Me	Ph	193-195 (分解)	3
19		H	Me	CH ₂ Ph	146-150	2
20		H	Et	Me	135-138	3
21		H	Et	Et	95-101	2

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Mp(°C)	製造法 (適用し た実施 例No.)
4		Me	Me	CH ₂ Ph	152-155	1
5		Et	Me	Me	(シロップ) ^{b)}	1
6		i-Pr	Me	CH ₂ CF ₃	115-120	1
7		Me	Me	Me	139-140	1
8		Me	Me	Et	82.5-83	1
9		Me	Me		152-152.5	1

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	製造法 (準用し た実施 例 No.)	Mp(°C)	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	製造法 (準用し た実施 例 No.)	Mp(°C)
36	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	Me	PhCH ₂	2	143-143.5	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	Me	PhCH ₂	1	150-153
37	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	Me	Me- <chem>c1ccc(C)cc1</chem>	2	116-119	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	Me	Me- <chem>c1ccc(C)cc1</chem>	1	164-165 (分解)
38	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	Me	Me	3	147-149	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	Me	Me	2	198-200 (分解)
39	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	Me	Me	3	125-129	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	Me	Me	2	185-187
40	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	Me	Me	2	116-117	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	Me	Me	2	130-131
41	PhCH ₂	H	PhCH ₂	PhCH ₂	1	112-115	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	i-Pr	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	2	(シロップ) ^{b)}
42	Me	H	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	Me	3	141-145	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	Me	H	Me	1	130-131

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	製造法 (準用し た実施 例 No.)	Mp(°C)	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	製造法 (準用し た実施 例 No.)	Mp(°C)
29	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	Et	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	Me	1	134-136	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	Et	H	Me	1	134-136
30	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	CHO	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	Me	4	(シロップ) ^{c)}	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	CHO	Me	Me	4	(シロップ) ^{c)}
31	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	Me	3	(シロップ) ^{d)}	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	Me	Me	3	(シロップ) ^{d)}
32	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	Me	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	Me	2	149-150	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	Me	H	Me	2	149-150
33	Br- <chem>c1ccc(C)cc1</chem>	H	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	Me	2	140-143	Br- <chem>c1ccc(C)cc1</chem>	H	Me	Me	2	140-143
34	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	Me	2	134-137	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	Me	Me	2	134-137
35	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	Et	2	(シロップ) ^{b)}	<chem>Cc1cc(C)cc(C)cc1</chem>	H	Me	Et	2	(シロップ) ^{b)}

製造法
(適用した実施
例No.)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Mp(°C)	製造法 (適用した実施 例No.)
50	i-Pr	H			(シロップ ^{b)})	2
51	H	H		Me	158-160	2
52	Me	H		Me	141-142 (分解)	1
53	Me	H		Me	157-159	2
54	Me	H			146-147	3
55	Me	H		Me	167-168	2

製造法
(適用した実施
例No.)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Mp(°C)	製造法 (適用した実施 例No.)
56	Me	H		Me	152-154	2
57	Me	H		Et	120.5-124.5	2
58	Me	H		PhCH ₂	171.5-173.5	2
59	Me	H			165-167	2
60	H	H		Et		3

a) ¹H NMR: 実施例 1 に記載b) ¹H NMR: 下記表-4 に記載c) ¹H NMR: 実施例 4 に記載d) ¹H NMR: 実施例 2 に記載

表-4

化合物 No.	¹ H NMR (測定溶媒: CDCl ₃)
5	1.18(3H, t, J=7.0Hz), 2.40(3H, s), 3.02(3H, s), 3.22(2H, q, J=7.0Hz), 3.59(4H, s), 4.00~4.67(2H, m), 7.33(1H, d, J=8.5Hz), 7.72(1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.32(1H, d, J=2.5Hz)
11	1.17(3H, t, J=7.2Hz), 2.41(3H, s), 2.7~3.4(5H, m), 3.62(4H, s), 4.0~4.7(2H, m), 6.93(1H, d, J=8.5Hz), 7.0~7.2(2H, m), 7.25~7.45(2H, m), 7.73(1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.09(1H, d, J=2.5Hz)
12	2.39(3H, s), 2.87(6H, s), 3.51(2H, s), 3.58(2H, s), 4.43(2H, s), 7.33(1H, d, J=8.1Hz), 7.71(1H, dd, J=8.1, 2.7Hz), 8.38(1H, d, J=2.7Hz)
16	1.07(6H, d, J=6.5Hz), 2.4~3.1(1H, m), 3.05(3H, s), 3.73(2H, s), 3.77(2H, s), 4.57(2H, d, J=6.0Hz), 7.35(1H, d, J=8.4Hz), 7.73(1H, dd, J=8.4, 2.5Hz), 8.38(1H, d, J=2.5Hz), 10.67(1H, br. t, J=6.0Hz)
27	1.19(6H, d, J=7.0Hz), 3.38(4H, s), 3.57(2H, s), 4.00(1H, m), 4.47(2H, d, J=6.0Hz), 7.27(2H, d, J=8.5Hz), 7.63(2H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.30(2H, d, J=2.5Hz), 10.43(1H, t, J=6.0Hz)

つづく

35	1.14(3H, t, J=7.0Hz), 2.55(2H, q, J=7.0Hz), 3.08(3H, s), 3.69(2H, s), 3.79(2H, s), 4.62(2H, d, J=6.0Hz), 7.50(1H, s), 10.51(1H, br. t, J=6.0Hz)
49	1.26(6H, d, J=6.0Hz), 2.37(3H, s), 3.50(2H, s), 3.58(2H, s), 3.9~4.3(1H, m), 4.47(2H, s), 3.9~4.3(1H, m), 7.40(1H, d, J=8.5Hz), 7.67(1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.37(1H, d, J=2.5Hz), 10.07(1H, d, J=8.5Hz)
50	1.28(6H, d, J=6.0Hz), 3.51(2H, s), 3.6~3.9(5H, m), 4.37(2H, s), 7.28(1H, d, J=8.5Hz), 7.32(1H, d, J=8.5Hz), 7.48(1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 7.53(1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.30(2H, d, J=2.5Hz), 9.97(1H, d, J=9.0Hz)

実施例 5

化合物 No. 2 (20 重量%), キシレン (75 重量%), ポリオキシエチレングリコールエーテル (ノニポール 85[®]) (5 重量%) をよく混合して、乳剤を製造した。

実施例 6

化合物 No. 7 (30 重量%), リグニンスルホン酸ナトリウム (5 重量%), ポリオキシエチレング

リコールエーテル(ノニポール85[®])(5重量%),
ホワイトカーボン(30重量%),クレイ(30重量
%)をよく混合して、水和剤を製造した。

実施例7

化合物No.13(3重量%),ホワイトカーボン(3
重量%),クレイ(94重量%)をよく混合して粉剤
を製造した。

実施例8

化合物No.17(10重量%),リグニンスルホ
ン酸ナトリウム(5重量%),クレイ(85重量%)
をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合わせた
後、造粒乾燥して粒剤を製造した。

発明の効果

本発明は、優れた殺虫剤を提供することにより
農業に貢献する。

代理人 弁理士 岩 田 弘(ほか4名)